

Japanese Patent Laid-open Publication No.: 2003-238130 A

Publication date : August 27, 2003

Applicant : Toray industries, Inc.

Title :Method of manufacturing carbon nanotube and catalyst

5 composition

[Claim 2] A method of manufacturing a carbon nanotube, wherein a catalyst, which is formed of crystalline nonporous metallo-silicate as a support and carrying a metal on the crystalline surface of the support, is brought into contact with a carbon-containing compound at 500°C to 1200°C.

15 [Technical Field of the Invention]

The present invention relates to a method of manufacturing a carbon nanotube having a large surface area, high elastic Young's modulus, high tensile strength and high conductivity. According to the present invention, it 20 is possible to obtain a carbon nanotube having a small diameter less than 10 nm.

[0017] In the present invention, it is essential that 25 the catalyst is of amorphous metallo silicate and crystalline nonporous metallo silicate which have a metal carried on the surface. While the type of the metal is not particularly limited, it is preferably metals of the III to XII groups, and more preferably the V to XI group. Among 30 them, V, Mo, Fe, Co, and Ni are particularly preferably used.

[0027] (Example 2)

[Calcination of amorphous titanosilicate]

The titanosilicate powder synthesized in the Example 1 was calcined in the air at 900°C for one hour. When the powder after calcination was analyzed by X-ray diffraction, 5 a peak exhibiting a crystal appeared. However, this is not a peak of a zeolite. When the nitrogen adsorption of the sample was determined at liquid nitrogen temperature, the adsorption by micropores was 0.01 g/g or less.

10 [0028] [Addition of metal salt onto thermo-resistant zeolite]

The thermo-resistant zeolite carrying a metal salt was obtained by adding 0.08 g of ferrous acetate (by Aldrich) and 0.11 g of cobalt acetate 4 hydrates (Nacalai Tesque, Inc.) to 7 ml of methanol (Nacalai Tesque, Inc.), 15 suspending the mixture for 10 minutes by an ultrasonic washer, adding 1.0 g of the calcined titanosilicate obtained above to the mixture, treating the mixture by the ultrasonic washer for 10 minutes, and removing methanol from the mixture while keeping the temperature at 60°C.

20 [0029] [Synthesis of nanofibers (600°C)]

On the quartz plate in the center of a quartz tube having an inner diameter of 30 mm, 0.050 g of crystalline nonporous titanosilicate carrying a metal salt was placed and nitrogen was supplied at a rate of 30 ml/minute. The 25 quartz tube was placed in an electric furnace and heated to 600°C (measured at the center). After ultra-pure acetylene gas (by Koatsu Gas Kogyo Co., Ltd.) was supplied at a rate of 6 ml/minute for 30 minutes, the supply of acetylene gas was terminated and the temperature of the tube was 30 decreased to room temperature. The reaction product deposited on the quartz plate was observed under a scanning electron microscope JSM-630 1NF by JEOL Datum Limited. As

a result, substantial deposition of an amorphous carbonaceous material was not observed. When a fibrous material was analyzed with respect of a shape by a transmission electron microscope, it was mainly formed of fine hollow nanofibers having an outer diameter of 30 nm or less and an inner diameter of about 5 nm. When each of the hollow nanofibers was observed by a high-resolution transmission electron microscope, the wall of the nanofiber was formed of a graphite layer.

10 [0030] [Synthesis of nanofiber (900°C)]

On the quartz plate in the center of a quartz tube having an inner diameter of 30 nm, 0.034 g of crystalline titanosilicate carrying a metal salt was placed and nitrogen was supplied at a rate of 30 ml/minute. The quartz tube was placed in an electric furnace and heated to 900°C (measured at the center). After the temperature reached 900°C, ultra-pure acetylene gas (by Koatsu Gas Kogyo Co., Ltd.) was supplied at a rate of 1 ml/minute for 30 minutes, the supply of acetylene gas was terminated and the temperature of the tube was decreased to room temperature. When part of the reaction product deposited on the quartz plate was analyzed with respect of a shape by the transmission electron microscope, it was formed of fine hollow nanofibers. When each of the hollow nanofibers was observed by the high-resolution transmission electron microscope, the wall of the nanofiber was formed of a graphite layer. In addition, a single layered and double layered carbon nanotubes were observed. The amount of the single layered and double-layered carbon nanotubes was larger than that obtained in the Example 1.

BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-238130

(P2003-238130A)

(43)公開日 平成15年8月27日 (2003.8.27)

(51)Int.Cl.
C 0 1 B 31/02
B 0 1 J 23/75

識別記号
1 0 1

F I
C 0 1 B 31/02
B 0 1 J 23/74

テマコード(参考)
1 0 1 F 4 G 0 4 6
3 1 1 M 4 G 0 6 9

審査請求 未請求 請求項の数 5 O.L. (全 5 頁)

(21)出願番号

特願2002-31935(P2002-31935)

(71)出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(22)出願日 平成14年2月8日 (2002.2.8)

(72)発明者 吉川 正人

愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東
レ株式会社名古屋事業場内

Fターム(参考) 4G046 CA01 CC08
4G069 AA03 BB02A BB02B BB06A
BB06B BC50A BC50B BC54A
BC59A BC66A BC66B BC67A
BC67B BC68A BD05A BD05B
CB81 EA01Y EC26

(54)【発明の名称】 カーボンナノチューブの製造方法および触媒組成物

(57)【要約】

【課題】ほとんど非晶質のカーボン質の堆積無く、非常
に質の良い細い黒鉛質のカーボンナノチューブを収率良
く得る。

【解決手段】非晶質メタロシリケートを支持体とし、そ
の支持体に金属が担持されている触媒と炭素含有化合物
を500～1200℃で接触させてカーボンナノチューブの製造する、さらに、結晶質無多孔のメタロシリケー
トを支持体とし、その支持体結晶表面に金属が担持され
ている触媒と炭素含有化合物を500～1200℃で接
触させてカーボンナノチューブを製造する。

BEST AVAILABLE COPY

(2)

特開2003-238130

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】非晶質メタロシリケートを支持体とし、その支持体に金属が担持されている触媒と炭素含有化合物を500～1200℃で接触させることを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項2】結晶質無多孔のメタロシリケートを支持体とし、その支持体結晶表面に金属が担持されている触媒と炭素含有化合物を500～1200℃で接触させることを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項3】骨格中の金属が遷移金属であるメタロシリケートを支持体とすることを特徴とする請求項1又は2記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項4】無機酸化物、無機複合酸化物、非晶質メタロシリケート、結晶質無多孔のメタロシリケートから選ばれる支持体を反応温度以上の温度で焼成した後、触媒金属を含む化合物を担持し、非酸化性ガス中で反応温度まで昇温し、反応温度に到達した後炭素含有原料を導入することを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項5】非晶質又は結晶質無多孔のメタロシリケート上に金属が担持されていることを特徴とするカーボンナノチューブ製造用触媒組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高い表面積、高い弾性ヤング率、高い引っ張り強さ及び高い導電性を有するカーボンナノチューブの製造方法に関する。本発明によれば、10nm未満の細いカーボンナノチューブが得られる。

【0002】

【従来の技術】カーボンナノチューブは、グラファイトの1枚面を巻いて筒状にした形状を有しており、一層に巻いたものを単層カーボンナノチューブ、多層に巻いたものを多層カーボンナノチューブという。

【0003】カーボンナノチューブを製造する方法としては、アーク放電法及び化学蒸着法(CVD)による方法が知られている。アーク放電法は、真空中又は不活性気体雰囲気中で炭素棒を電極とし、高電圧・高電流のアーク放電を行い、カーボンナノチューブを製造するものであり、カーボンナノチューブは陰極堆積物中にグラファイト、カーボンナノパーティクルなどと一緒に得られる。CVDによる方法は、鉄、ニッケルなどの金属微粒子の存在下で原料ガスを数百度で反応させて、カーボンナノチューブを製造するものである。この場合、原料ガスとしては、ベンゼン、トルエン、オルトメチルジアリルケトン、アセチレン、エチレン、メタン等が用いられる。アーク放電法により作られたカーボンナノチューブは、グラファイト層の欠陥の少ないナノチューブが得られるが、アモルファスカーボンなどの不純物が多い。CVD法では、不純物が少なく、しかも安価にカーボンナ

ノチューブを製造できるが、生成したカーボンナノチューブはグラファイト層に欠陥が多く、2900℃程度の熱処理をしないと、欠陥の少ないグラファイト層が形成されないものがほとんどである。

【0004】それを、解決する手段として、篠原らはY型ゼオライトにコバルトとバナジウムを担持させた触媒を用いて、欠陥の少ない多層カーボンナノチューブが製造できることを報告している(Chemical Physics Letters 303(1999) 117-124)。

【0005】本発明者らは、更に結晶性メタロシリケートゼオライトに金属触媒を担持させることにより更に結晶性の良い多層カーボンナノチューブ、単層カーボンナノチューブを得ることが出来ることを見出した。この原因は、シリケート骨格中に存在する金属と担持した金属触媒の電子授受などの相互作用によるものと推定される。

【0006】従って、シリケート中の金属量を増やすことが、生成したカーボンナノチューブの質、量を向上することにつながることが予測できる。しかし、結晶性メタロシリケートゼオライトに多くの金属を導入することは非常に困難である。しかも、ゼオライトは合成時に高価なテンプレート化合物を使うことが一般的で触媒の担体(支持体)としては、高価であるという欠点を有していた。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記従来技術の欠点を克服して、良質のカーボンナノチューブを安価に製造できる触媒を提供し、それを用いたカーボンナノチューブの製造方法を提供することをその課題とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、非晶質メタロシリケートであれば、多くの金属を骨格中に導入できること、それを焼成して結晶としたものもゼオライトのように結晶内に均一な多孔を持たないものであれば、高価なテンプレートを使わずに安価に製造できるだけでなく、これらを支持体としたものでも高品質のカーボンナノチューブが得られることを見出し、本発明を完成するに至った。また、非晶質メタロシリケートと同様に結晶質無多孔のメタロシリケートを支持体とし、その支持体結晶表面に金属が担持されているものも課題解決に有効であるを見いたした。

【0009】すなわち本発明は、非晶質メタロシリケートを支持体とし、その支持体に金属が担持されていることを特徴とする触媒と炭素含有化合物を500～1200℃で接触させることを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法、結晶質無多孔のメタロシリケートを支持体とし、その支持体結晶表面に金属が担持されていることを特徴とする触媒と炭素含有化合物を500～1200

BEST AVAILABLE COPY

(3)

特開2003-238130

3

0℃で接触させることを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法、および非晶質又は結晶質無多孔のメタロシリケート上に金属が担持されていることを特徴とするカーボンナノチューブ製造用触媒組成物である。

【0010】

【発明の実施の形態】以下本発明について詳述する。本発明の方法は、非晶質メタロシリケートを支持体とし、その支持体に金属が担持されていることを特徴とする触媒と炭素含有化合物を500～1200℃で接触させることを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法である。

【0011】本発明において非晶質メタロシリケートとは、Si-O-Me (Meは金属) の結合を有する非晶質の酸化物である。このような化合物の製造方法は、特に限定されないが、例えば珪素を含む水溶液と金属を含む水溶液を混ぜて、酸性物質、又は塩基性物質の存在下攪拌、場合によっては加熱して、珪素の水酸化物と金属の水酸化物の縮合を進行させ析出した非晶質メタロシリケートを水洗、乾燥、必要に応じて焼成する方法が挙げられる。金属は高分散に存在する方が、好ましい。それは、最終的に担持する触媒金属が高分散に担持されることと、触媒金属との相互作用効果が顕著に現れるためである。メタロシリケートの金属を高分散に分散させる方法は、特に制限はないが、たとえば、アルコキシド化合物を使う方法が好ましく用いられる。珪素のアルコキシド化合物を含有する溶液と金属のアルコキシドを有する溶液を混合し、水と触媒となる塩基性物質、酸性物質を添加し、アルコキシドの加水分解と生成した水酸化物の縮合を進めることにより、非晶質メタロシリケートを生成させる。この方法は原子レベルで珪素と金属が溶解し分散した状態から酸化物を作っていくので、高分散となる。本発明において非晶質は、珪素、酸素、金属の並び方に結晶性が無いことを言う。非晶質のメタロシリケートが集まって規則正しく並んだメソポーラス材料は本発明では非晶質と定義する。その理由は、メソポーラスが形成している壁が非晶質だからである。本発明で非晶質であることの利点は、金属触媒に好影響を与えるメタロシリケートの金属をシリケート中に必要なだけ導入できることであり、骨格が非晶質であるから、骨格組成を自由にコントロールできる。

【0012】骨格に入れる金属は、金属であれば特に限定されないが、遷移金属すなわちSc, Y, La, Ti, Zr, V, Nb, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Ru, Co, Ni, Cu, Zn等が好ましい。その理由は、明らかではないが、遷移金属のd軌道が担持された金属触媒との電子の授受に携わり好影響を与えるものと思われる。2種類以上の金属を使っても構わない。

【0013】非晶質メタロシリケートは、自由に骨格の組成をコントロールできるが、数多くの未結合のOH基が存在している。これらは、金属を担持する際結合手になる等利点もあるが、高温でお互い縮合する時に担持さ

10

20

30

40

50

4

れた金属が凝集するなどの望ましくないこともある。そのために、予め反応温度で焼成してから、金属を含む化合物を担持し、触媒として用いることが好ましい。しかし、焼成により非晶質が結晶質に変わる場合があるが、それは構わない。先に述べたように、シリケート構造に多くの金属原子を導入することが目的であり、結晶であろうと、非晶質であろうとどちらでも良い。結晶内に細孔があるゼオライトのような物質は、(1) 热的に不安定である、(2) カーボンナノチューブの生成に使用されないゼオライト細孔内に貴重な金属触媒が入ってしまうという欠点がある。従って、結晶性のメタロシリケートでも無多孔のものがよい。ここで無多孔とは、液体窒素温度(77K)で窒素ガス吸着で測定したときに窒素10kPa(大気圧の0.1倍)での窒素吸着量が0.05g/g以下であることをいう。結晶表面に金属が担持されることが重要であり、無多孔で微結晶のものが表面積が高く好ましい。結晶の大きさは、特に制限はないが、好ましくは10μm以下である。更に好ましくは1μm以下である。結晶の大きさはFE-SEMで確認できる。

【0014】非晶質のメタロシリケートや微結晶のメタロシリケートは、表面OH基が多く存在する。これらのOH基はカーボンナノチューブ生成温度において縮合し、表面構造が変わり、その際に表面に担持されている触媒金属が凝集してしまい、単層から5層の細いカーボンナノチューブを得る際には好ましくない。このようなことを防ぐためには、支持体は一度反応温度以上で焼成することが好ましい。特に結晶性の低い支持体、微結晶の支持体を使用する場合は、その組成に関わらず好ましい。

【0015】また、本発明は結晶質無多孔のメタロシリケートを支持体とし、その支持体結晶表面に金属が担持されている触媒も使用する。さらに、無機酸化物、無機複合酸化物、非晶質メタロシリケート、結晶質無多孔のメタロシリケート等の支持体を反応温度以上の温度で焼成した後、触媒金属を含む化合物を担持し、非酸化性ガス中で反応温度まで昇温し、反応温度になった後炭素含有原料を導入することを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法も本発明の好ましい方法である。本方法においては、一度、支持体を反応温度以上に焼成した後、金属を担持する事が重要である。一度反応温度以上で焼成することにより、反応温度で構造変化などのない安定な支持体となるからである。支持体を焼成する場合の雰囲気は、特に限定されない。非酸化性ガスとは、例えば、He, Ar, N₂, H₂等のことである。

【0016】非晶質のメタロシリケート、結晶性メタロシリケートで且つ無多孔の支持体は粉末状でも良いが、膜状でも良い。膜状にした場合、カーボンナノチューブを配向して成長させることが出来好ましい。

【0017】本発明において、触媒は、非晶質メタロシリケート、結晶質無多孔のメタロシリケートの表面に金

(4)

特開2003-238130

6

5

属が担持されていることが必須である。金属の種類は、特に限定されないが、3～12族の金属、特に好ましくは、5～11族が好ましく用いられる。中でも、V, Mo, Fe, Co, Ni等は特に好ましく用いられる。一種類だけ担持されていても、二種類以上担持されていてもかまわない。2種類以上担持させる方が好ましい。2種類の場合は、Coと他の金属の組み合わせが特に好ましい。CoとFe, Ni, V, Moの組み合わせが最も好ましい。更に第3成分を添加することも好ましく行われる。支持体への担持方法は、特に限定されないが、例えば、担持したい金属の塩を溶解させた非水溶液中（例えばエタノール溶液）又は水溶液中に、支持体を含浸し、充分に分散混合した後、乾燥させ、非酸化性ガス中で高温（300～600℃）で加熱することによって、支持体に金属を担持することができる（含浸法）。又は、金属塩の水溶液に支持体を含浸し、含浸法で金属塩を担持し、乾燥させ、非酸化性ガス中で高温（300～600℃）で加熱することによって、支持体に金属を担持することもできる。金属塩を担持して不活性ガス中で焼成することにより、厳密な意味で、金属として担持されているかどうかは不明であるが、本発明において触媒となる金属は金属塩を不活性ガス中で300℃以上で焼成したものも含む。ここで非酸化性ガスとは例えばHe, Ar, N₂, H₂等のことである。勿論、金属塩を担持した後、空気中で焼成して金属酸化物とした後、水素を使用して還元して耐熱性ゼオライト結晶表面に金属を担持することもできる。担持される金属の大きさは、数nm～数10nmの範囲である。好ましくは、1nm～20nmであり、特に好ましくは、1～10nmである。金属塩溶液の濃度を制御することによって、金属の大きさは制御することが可能である。金属の大きさは、触媒サンプルを超薄切片法で切り出し、透過型電子顕微鏡で観察することにより測定できる。金属の担持量は、特に限定されないが、金属重量として、1～20%、好ましくは2～12%である。

【0018】本方法では、非晶質メタロシリケートまたは無多孔の結晶質メタロシリケートを支持体とし、その支持体表面に金属が担持されていることを特徴とする触媒と炭素含有化合物を500～1200℃で接触させる。使用する炭素含有化合物は、特に限定されないが、炭化水素及び一酸化炭素が考えられる。炭化水素は芳香族、例えばベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、エチルベンゼン、ジエチルベンゼン、トリメチルベンゼン、ナフタレン、フェナントレン、アントラセン又はこれらの混合物であってよい。あるいは、前記炭化水素は非芳香族、例えばメタン、エタン、プロパン、エチレン、プロピレンもしくはアセチレン又はこれらの混合物であってよい。前記炭化水素はまた酸素を含むもの、例えばメタノールもしくはエタノールのごときアルコール、アセトンのごときケトン、及びホルムアルデヒドも

しくはアセトアルデヒドのごときアルデヒド、又はこれらの混合物であってよい。

【0019】接触のさせ方は、特に限定されないが、例えば、管状炉に設置された石英製の反応管内に、本発明の触媒を置き、加熱下で酸素ガスの非存在下で炭素含有化合物ガスを流すことにより達成できる。触媒と炭素含有化合物の接触方法は、上記のような方法でも触媒を噴霧する方法でもかまわない。炭素含有化合物以外のガスは、酸素ガス以外は好ましく使用される。酸素は爆発の可能性があるので使用しないが、窒素、アルゴン、水素、ヘリウム、等は好ましく使用される。これらのガスは、炭素含有化合物ガスの濃度のコントロールやキャリヤガスとして効果がある。水素は、特に触媒金属の活性化に効果があり特に好ましく用いられる。酸素も爆発限界以下であれば使用しても構わない。

【0020】本発明でカーボンナノチューブとは、中空状で外径が50nmより細く、内径が0.3nmより太く、10nmより細い中空状の実質的にカーボン質のチューブのことである。チューブの壁の部分はグラファイト層でできていることが好ましい。これは高分解能透過型電子顕微鏡で確認できる。触媒、単体の組成、反応条件などによって単層から多層まで種々作りわけができる。特に本発明方法では、比較的欠陥の少ない高品質のカーボンナノチューブが高収率で得られる。

【0021】本発明方法は、種々の骨格金属をシリケート中に導入し、触媒金属と担体との相互作用を変えることにより、生成するカーボンナノチューブをコントロールできる。例えば、非晶質チタノシリケート又は結晶質無多孔チタノシリケートを支持体として、800℃以上で本発明方法で中空状ナノファイバーを製造したとき、単層～5層の細いカーボンナノチューブが選択的にできる。

【0022】更に、高品質のカーボンナノチューブを作ることができたことになった最も重要な因子である触媒組成物も本発明に含まれる。すなわち、非晶質又は結晶質無多孔のメタロシリケート上に金属が担持されていることを特徴とするカーボンナノチューブ製造用触媒組成物である。非晶質又は結晶質無多孔のメタロシリケートの定義は、前述の通りである。

【0023】本発明を以下の実施例によりさらに詳細に説明する。もっとも、下記の実施例は例示のために示すものであって、いかなる意味においても限定的に解釈してはならない。

【0024】

【実施例】（実施例1）

【非晶質チタノシリケートの合成】20gのテトラエチルオルソシリケート（和光純薬工業株式会社製）を100gのエタノール（和光純薬工業株式会社製）に添加し攪拌した。10gチタニウムテトライソプロポキシド（和光純薬工業株式会社製）を200gのイソプロパノ

BEST AVAILABLE COPY

(5)

特開2003-238130

8

ール（和光純薬工業株式会社製）に添加し攪拌した。上記2つの液を混合し攪拌した。更に、攪拌しながら、30 gのアンモニア水（25～27.9%：和光純薬工業株式会社製）を加えて1時間攪拌した。その後、ロータリーエバポレーターで乾燥させた。乾燥品をX線回折測定を行ったところ、非晶質に特有のハロー図形が得られた。

【耐熱性ゼオライトへの金属塩の担持】酢酸第一鉄（アルドリッヂ社製）0.08 gと酢酸コバルト4水和物（ナカライテスク社製）0.11 gをメタノール（ナカライテスク社製）7 mlに加え、超音波洗浄機で10分間懸濁した。ここに1.0 gの上記非晶質チタノシリケート粉末を加え、超音波洗浄機で10分間処理し、60℃恒温下でメタノールを除去して得た。

【0025】[カーボンナノチューブの合成(600℃)]内径30 mmの石英管の中央部に石英プレート上に金属塩を担持した非晶質チタノシリケートを0.057 g取り、窒素を30 ml/分で供給した。石英管を電気炉中に設置して中心温度を600℃に加熱した。超高純度アセチレンガス（高圧ガス工業製）を6 ml/分で30分間供給した後、アセチレンガスの供給をやめ、温度を室温まで冷却した。得られた反応物を日本電子データム（株）走査電子顕微鏡JSM-6301NFで観察したところ、ほとんど非晶質のカーボン質が堆積は無かった。ファイバー状物質の形状を透過型電子顕微鏡で測定したところ、外径が30 nm以下で内径が5 nm程度の細い中空状ナノファイバーが主成分であることがわかった。高分解能透過型電子顕微鏡で中空状ナノファイバーを観察したところナノファイバーの壁はグラファイト層で構成されていた。

【0026】[ナノファイバーの合成(900℃)]内径30 mmの石英管の中央部に石英プレート上に金属塩を担持した非晶質チタノシリケートを0.034 g取り、窒素を30 ml/分で供給した。石英管を電気炉中に設置して中心温度を900℃に加熱した。超高純度アセチレンガス（高圧ガス工業製）を1 ml/分で30分間供給した後、アセチレンガスの供給をやめ、温度を室温まで冷却した。石英プレート上に堆積した反応物の一部の形状を透過型電子顕微鏡で測定したところ中空状ナノファイバーであった。高分解能透過型電子顕微鏡で中空状ナノファイバーを観察したところナノファイバーの壁はグラファイト層で構成されていた。更に単層、2層のカーボンナノチューブも見られた。

【0027】(実施例2)

【非晶質チタノシリケートの焼成】実施例1で合成したチタノシリケート粉末を空气中900℃で1時間焼成した。焼成後の粉末をX線回折測定をしたところ、結晶性

のピークが現れた。ゼオライト系のピークではなかつた。このサンプルの液体窒素温度での窒素吸着を測定したところ、マイクロポアに起因する吸着は、0.01 g/g以下であった。

【0028】[耐熱性ゼオライトへの金属塩の担持]酢酸第一鉄（アルドリッヂ社製）0.08 gと酢酸コバルト4水和物（ナカライテスク社製）0.11 gをメタノール（ナカライテスク社製）7 mlに加え、超音波洗浄機で10分間懸濁した。ここに1.0 gの上記焼成後チタノシリケートを加え、超音波洗浄機で10分間処理し、60℃恒温下でメタノールを除去して得た。

【0029】[ナノファイバーの合成(600℃)]内径30 mmの石英管の中央部に石英プレート上に金属塩を担持した結晶質無孔チタノシリケートを0.050 g取り、窒素を30 ml/分で供給した。石英管を電気炉中に設置して中心温度を600℃に加熱した。超高純度アセチレンガス（高圧ガス工業製）を6 ml/分で30分間供給した後、アセチレンガスの供給をやめ、温度を室温まで冷却した。石英プレート上に堆積した反応物を日本電子データム（株）走査電子顕微鏡JSM-6301NFで観察したところ、ほとんど非晶質のカーボン質が堆積は無かった。ファイバー状物質の形状を透過型電子顕微鏡で測定したところ、外径が30 nm以下で内径が5 nm程度の細い中空状ナノファイバーが主成分であることがわかった。高分解能透過型電子顕微鏡で中空状ナノファイバーを観察したところナノファイバーの壁はグラファイト層で構成されていた。

【0030】[ナノファイバーの合成(900℃)]内径30 mmの石英管の中央部に石英プレート上に金属塩を担持した上記結晶性チタノシリケートを0.034 g取り、窒素を30 ml/分で供給した。石英管を電気炉中に設置して中心温度を900℃に加熱した。900℃到達後、超高純度アセチレンガス（高圧ガス工業製）を1 ml/分で30分間供給した後、アセチレンガスの供給をやめ、温度を室温まで冷却した。石英プレート上に堆積した反応物の一部の形状を透過型電子顕微鏡で測定したところ中空状ナノファイバーであった。高分解能透過型電子顕微鏡で中空状ナノファイバーを観察したところナノファイバーの壁はグラファイト層で構成されていた。更に単層、2層のカーボンナノチューブも見られた。実施例1の時より、多く単層、2層のカーボンナノチューブが得られていた。

【0031】

【発明の効果】本発明方法によると、ほとんど非晶質のカーボン質の堆積無く、非常に質の良い細い黒鉛質のカーボンナノチューブが收率良く得られる。